DAEHAN HWAHAK HWOEJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 17, No. 5, 1973
Printed in Republic of Korea

이온교환수지에 의한 철 및 강의 분석에 관한 연구 (제1보). 양이온 성분의 분리

李 丙 晁·朴 昊 用·朴 基 采*
건국대학교 문리과대학 화학과
(1971. 10. 27. 접수)

The Study on the Separation of the Subsidiary Elements in Iron and Steel by Using Ion Exchangers (I). The Separation of Cations

Byoung-Cho Lee, Myon-Yong Park and **Kee-Chae Park***
Department of Chemistry, Kon-Kuk University, Seoul, Korea
(Received Oct. 27, 1971)

요 약. 양이온교환수지관(Dowex 50w×12, 35cm×3.14cm²)을 사용하여 0.1 *M*의 V(V), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cr(III) Mn(III), Fe(II), 용액을 각기 1 m*l*씩 섞은 혼합 용액 7 m*l*를 다음과 같은 용리액으로 용리시켜 정량적으로 분리하였다. 즉 Fe(II), V(V) Cu(II), Ni(II), Co(II)에 대하여는 0.6 *M* 염화나트륨과 0.1 *M* 타르타르산나트륨의 혼합용액 (pH 2.00과 4.50)을 Mn(II)과 Cr(III)에 대하여는 3 M 염화나트륨과 0.1 *M* 타르타르산나트륨의 혼합용액(PH 4.50) 또는 0.7 *M* 염화나트륨과 0.5 *M* 복살산나트륨의 혼합용액(pH 4.50과 5.00)을 용리액으로 사용하여 단계적으로 용리하였다.

많은 양(97% 정도)의 Fe(II)과 V(V), Cu(II), Ni(II), Mn(II) Cr(III)을 섞은 시료용액은 먼저 음의온교환수지관(Dowex 1×8, 15 cm×3.14 cm²)을 사용하여 4.0 *M* 염산으로 용리하여 대부분의 철을 분리한다. 이때 V(V), Ni(II), Mn(II), Cr(II)은 같은 위치에서 용출되므로 함께 받고 다음에 Cu(II)는 소량의 철과 함께 용출된다. 이것을 다시 양이온수지관(Dowex 50 w×12, 10 cm×3.14 cm²)을 사용하여 여러가지 이은들을 분리할 수 있었으며 철강중에 들어있는 양이온 성분들도 같은 방법으로 분리할 수 있었다.

Abstract. The quantitative separations of a mixture containing equal amounts of each cation such as Mn(II), Cr(III), V(V), Cu(II), Ni(II), Co(II), and Fe(III) are carried out by the elution through 35cm×3.14cm² column of cation exchange resin, Dowex 50w×12. The eluents are a mixture of 0.6 *M* sodium chloride and 0.1 *M* sodium tartrate (pH=2.00 and 4.50) for Fe(III), V(V), Cu(II), Ni(II) and Co(II), and a mixture of 3*M* sodium chloride and 0.1 *M* sodium tartrate (pH =4.50) or a mixture of 0.7 *M* sodium chloride and 0.5 *M* sodium oxalate(pH=4.50 and 5.00) for Mn(II) and Cr(III).

The subsidiary cations in a standard iron mixture such as V(V), Cu(II), Ni(II) Mn(II) and

*Department of Chemistry, Korea University, Seoul, Korea

Cr(III) are separated together from the large amount of Fe(III) through 15cm×3.14cm² column of the resin, Dowex 1×8, by elution with the eluent of 4.0 *M* hydrochloric acid. A small amount of Fe(III), however, is eluted together with Cu(II). V(V), Ni(II), Mn(II) and Cr(III) eluted together are separarated quantitatively through 10 cm×314 cm² column of the resin, Dowex 50w×12. Cu(II) and a small amount of Fe(III) are separated quantitatively through 10 cm×3, 14 cm² column of the resin, Dowex 50 w×12, by the elution with a mixture of 0.6 *M* sodium chloride and 0.1 *M* sodium tartrate (pH=2.00 and 4.50) as an eluent.

By the conditions obtained in the seperations of the standard iron mixture, Fe(III) and all of the subsidiary cations in steel are quantitatively separated.

1. 서 론

철 및 강중의 양이온 성분의 분석방법은 KS[1], JIS[2], ASTM[3] 및 기타 여러가지[4~18] 방법이 있는데 이들 방법은 한가지의 원소를 정량할때 마다 방해되는 다른 원소들을 제거하는 조작을 거쳐야하며 경우에 따라서 상당히 오랜 조작시간과 여러단계의 조작을 거치게 된다.

Kraus[9], Pitsstick[10], Fritz[11], Brize[12] 등은 철과 여러가지 원소와의 혼합물을 분리하기 위하여 이온교환수지를 사용하여 염산[9], 디메틸술포옥시드[11,12] 등을 용리액으로 사용하였는데 이 경우의 시료는 거의 같은 분량으로 섞여 있고 철 및 강의 경우처럼 철의 함유량이 많은 시료를 사용하지 않았다. 그러나 철이 많이 들어 있는 시료에 대하여 이들의 연구를 응용한 결과 철과 다른 양이온들이 서로 분리되지 않았다.

저자들은 이러한 점을 고려하여 철이 많이 들어있는 시료에서 V(V), Ni(II), Cu(II), Co(II), Mn(II), Cr(III) 등의 성분들을 이온교환수지에 의하여 계통적으로 분리 정량하는 방법을 연구하고저 이 실험을 하였다.

2. 실험 및 결과

시약 및 측정기기. 시약은 analytical reagent 급에 상당하는 시약을 쓰고 탈염수를 사용하였다. pH는 Beckman Zeromatic pH Meter를 사용하여 측정하였고 금속이온의 농도측정에는 Beckman DU-2 Spectrophotometer를 사용하였다.

이온교환수지관; 이온교환수지 (Dowex 50w×12, H^+ 이온형 100~200 mesh를 비이커에 넣고 물을 가하여 적시고 뜨는 미세입자를 제거하였다. 지름 2 cm의 밑바닥에 유리거르게가 붙은 적당한 길이의 유리관에 수지를 채우고 선택한 용리액을 충분한 시간을 통하여 평형시키고 수지층의 높이를 알맞게 조절하였다.

용리법 및 용리곡선의 작성; 시료용액을 수지층 위에 가하여 흡착시킨 다음 가급적 작은 양의 용리액을 사용하여 수지관의 벽에 묻어있는 시료액을 씻어정량적으로 수지상층에 흡착시켰다. 이 조작이 끝난 다음 용리액을 계속적으로 통하면서 용출액은 분액피이펫을 이용하여 일정량씩 받아 분석하였다. 정량된 금속이온의 농도를 용출액의 부피에 대하여 점시하여 용리곡선을 그렸다.

금속이온의 정량. Fe(III)는 Variamine blue, Ni(II)와 Cu(II)는 Murexide, Mn(II)은 P.V. 등을 지시약으로 사용하는 EDTA 적정법[4]과 Fe(II)는 1.10-Phenanthroline, V(V)은 과산화수소수, Cu(II)은 Cuproine, Ni(II)은 Dimethylglyoxime, Co(II)은 1-nitroso 2-naphthol, Mn(II)은 MnO_4^-의 산화법, Cr(III)은 CrO_4^{2-}의 산화법 등에 의한 흡광광도법[5]으로 정량하였다.

2.1. 예비용리. 시료용액중에 들어있는 금속이온을 가장 좋은 조건으로 분리시켜주는 용리액을 선택하기 위하여 0.1 *M*의 각 이온용액을 1 m*l* 씩 취하여 10 cm의 수지관에 넣고 여러가지의 용리액으로 용리시켰다. 용출액중에 들어있는 금속이온의 농도를 분석하고 $U^*=CV+V$[13,14] 식을 이용하여 분배비 C를 구하였다. 여기서 U^*는 용리를 시작하여 용출된 이온의 농도가 가장 많을 때까지 흘러내린 용출액의 부피이며 V는 충진

Table 1. Distribution ratio of Fe(II), V(V) and Cu(III) Resin; Dowex 50w×12(100~200mesh)

Ion	pH	Eluent			
		0.4 *M* NaCl 0.1 *M* Na-tartrate	0.5 *M* NaCl 0.1 *M* Na-tartrate	0.6 *M* NaCl 0.1 *M* Na-tartrate	0.7 *M* NaCl 0.05 *M* $Na_2C_2O_4$
Fe(III)	1.5	2.6	1.5	1.3	—
	2.0	0.6	0.4	0.4	—
	2.5	Hydrolysis	Hydlolysis	Hgdrolysis	—
V(V)	1.5	0.9	—	2.6	—
	2.0	0.9	0.9	0.9	0.6
	3.0	0.6	0.6	0.6	0.6
	5.0	0.6	0.6	0.6	0.6
Cu(II)	3.0	3.0	2.1	2.1	0.6
	3.5	2.1	1.9	1.7	0.6
	4.0	1.8	1.5	1.4	0.6
	4.5	1.8	1.5	1.4	0.6
	5.0	2.1	1.5	1.4	0.6

Table 2. (A) Distribution ratio of Ni(II), Co(II) and Mn(II). Resin; Dowex 50w×12 100~200mesh)

eluent	0.6 *M* NaCl+0.1*M* Na-tartate			0.7 *M* NaCl+0.05 *M* $Na_2C_2O_4$		
ion / pH	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)
3.0	12.3	18.2	—	3.6	4.3	12.3
3.5	4.3	9.3	—	2.5	3.1	8.3
4.0	3.6	6.0	—	1.9	2.2	6.0
4.5	2.9	5.4	13.7	1.4	1.5	4.3
5.0	2.6	5.1	13.4	0.9	1.0	3.2

(B) Distribution ratio of Cr(III). Rcsin; Dowex 50w×12 (100~200mesh)

eluent / ion	6 *M* HCl+1 *M* NaCl	2 *M* H_2SO_2 2 *M* NaCl	0.5 *M* NaCl 0.15 *M* $Na_2C_2O_4$ pH 5.00
Cr(III)	2.8	1.4	0.9

된 수지관의 간격부피이다. 간격부피는 0.1 *N* 염산으로 수지를 평행시킨 다음 수지의 입자사이에 채워져있는 염산을 물로 씻어 내려 0.1 *N* 수산화나트륨용액으로 적정하여 부피를 계산하였다. 유출속도는 직경 2 cm의 관을 통하여 나오는 유출액 한방울 마다 5~6초되게 조절하였으며 유출속도는 약 0.3 cm/mm 정도로 유지되었다. 분배비 C값을 구한 결과는 *Table* 1, 2, 및 *Fig* 1. 2와 같다. 용리액의 pH는 황산염을 녹인 용리액은 황산, 염화염을 녹인 용리액은 염산 혹은 수산화나트륨용액등을 사용하여 조절하였다.

2.2. 혼합시료의 용리. Fe(III), V(V), Cu(II), Ni(II), Mn(II), Cr(III)의 0.1 *M* 질산염 용액을 각기 1 m*l*씩 취하여 섞은 용액 7 m*l*를 혼합시료로 사용하였다. 예비용리의 결과에 비추

어 적당하다고 생각되는 용리액으로 35 cm×3.14 cm^2의 양이온수지관을 통하여 분리한 결과는 *Fig.* 3 및 *Table* 3와 같다.

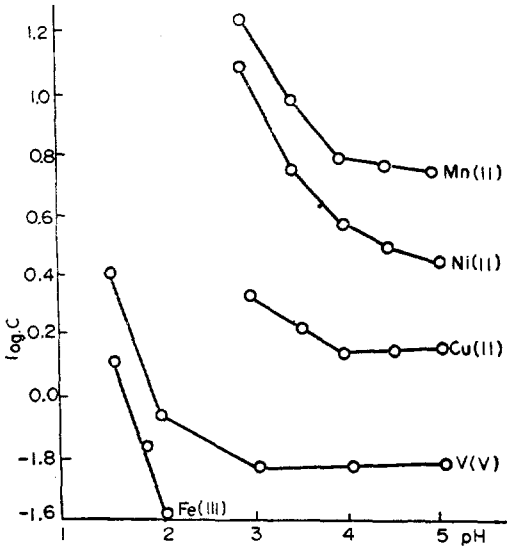

Fig. 1. Plots of log *C vs.* pH
Resin: Dowex 50 w×12 (100~200mesh)
Eluent: 0.6 M NaCl+0.1 *M* Na-tartrate

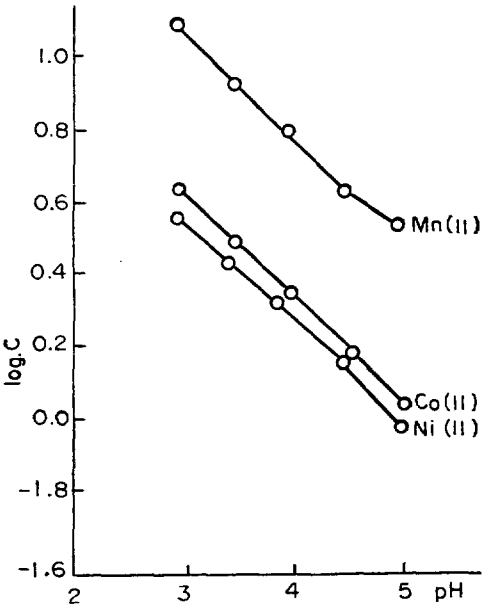

Fig. 2 Plots of log *C vs.* pH
Resin: Dowex 50 w ×12 (100~200 mesh)
Eluent: 0.7 *M* NaCl+0.05 *M* $Na_2C_2O_4$

2.3. 시료중의 철 분리와 분리된 금속이온들의 용리. 철 및 강의 조성과 비슷한 혼합시료의 경우에는 시료중에 포함된 다량의 철(97 % 정도)이 각 금속이온의 용리에 지장을 주기 때문에 먼저 철만을 분리하여야 한다. 이 경우에는 1 g 정도의 철과 다른 금속(V, Ni, Mn, Cr, Cu)을 10 *M*의 염산에 녹여 만든 시료용액(*Table* 5) 10 m*l*를 취하여 음이온수지관(Dowex 1×8, 100~200 mesh, 15 cm×3.14 cm^2)에 넣고 4.0 *M* 염산으로 용리하여 철(III)은 수지에 흡착시키고 다른 금속이온들은 *Fig.* 4와 같이 용리하여 두개의 용출액으로 나누어 받았다. 각 용액을 물중탕에서 증발건고시키고 0.05 *M* 염산 10 m*l*에 녹여 양이온교환수지관을(Dowex 50 w×12, 100~200 mesh, 10 cm×3.14 cm^2) 통하여 다시

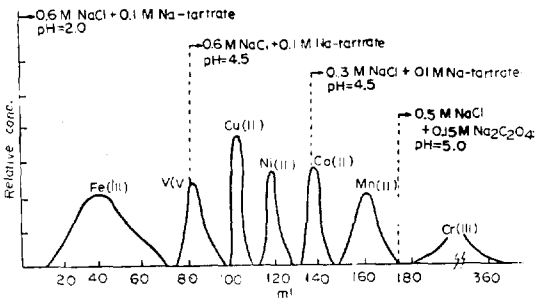

Fig. 3. Elution Cvrves of Synthetic mixture
Resin; Dowex 50 w×12 (100~200 mesh)
Column; 35 cm×3.14 cm^2

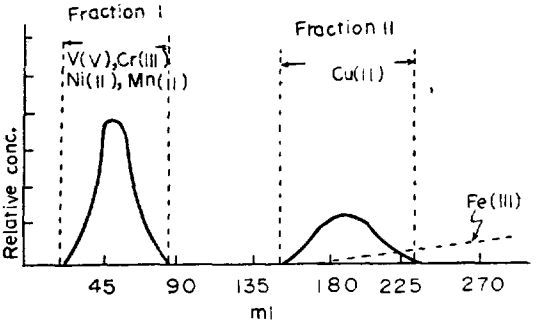

Fig. 4. Elution Curves of cation in the sample
Resin; Dowex 1×8(100−200mesh)
Column; 15 cm×3.14 cm^2
Eluents; 4.0 *M* HCl

Table 3. Analyzed result of eluted cation from *Fig.* 3

Ion	Fe(III)	V(V)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Mn(II)	Cr(III)
Taken (m. mole)	0.191	0.0936	0.0857	0.0976	0.0982	0.100	0.0976
Found (m. mole)	0.184	0.100	0.0847	0.0961	0.0937	0.101	0.0937
Recovery(%)	96.9	103	98.8	98.5	99.1	101	96.0

Tabel 4 Eluted results of synthetic mixture sample

	Fe(III)	V(V)	Ni(II)	Mn(II)	Cr(III)	Cu(II)
Taken (mg)	963.4	6.72	5.90	5.51	5.23	6.41
%	97.0	0.67	0.59	0.55	0.52	0.64
Found(mg)		6.66	5.86	5.49	5.28	6.37
Recoverg(%)		99.0	99.1	99.7	101	99.3

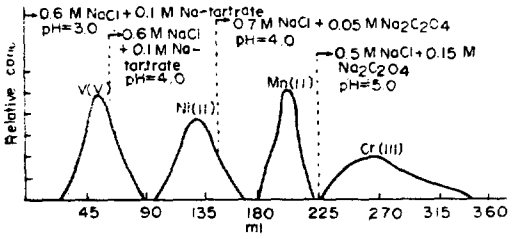

Fig 5. Eution Curves fo Cations [V(V), Ni(II), Mn(II); Cr(III)] in fraction I
Resin; Dowex 50w×12(100~200 mesh)
Column; 10 cm×3.14 cm²

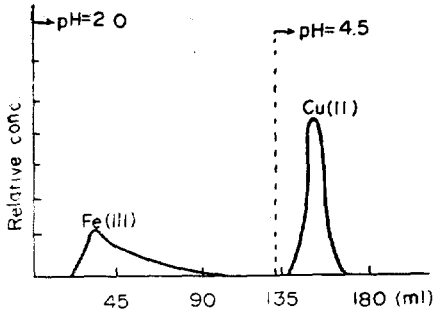

Fig 6. Elution Curves of Cations [Cu(II), Fe(III)] in fraction II
Resin; Dowex 50w×12(100~200 mesh)
Column; 10 cm×3.14 cm²
Eluent; 0.6 *M* Nacl+0.1 *M* Na-tartate

용리한 결과는 *Fig.* 5, 6 및 *Table* 4와 같다. *Fig.* 5에서 65 m*l* 까지는 pH 3.0의 용리액을 사용하였고 65 m*l* 부터 155 m*l* 까지는 pH 4.0의 용리액을 사용하였다.

2.4. 철강중의 양이온 분리정량. 철강시료 5 g을 정확히 달아 왕수에 녹인 다음 브롬수 5 m*l*를 넣고 물중탕에서 건고시킨다. 건고된 찌기를 10 *N* 염산에 녹여 50 m*l* 되게 만들어 10.0 m*l* 를 분취한 다음 실험 및 결과 2.4.의 실험과 같은 방법으로 용리하여 *Table* 5과 같은 결과를 얻었다. *Table* 5에서 *a* 는 한국공업표준규격의 분석방법 *b* 는 본 연구방법에 의하여 분석한 값이다.

3. 고 찰

3.1. 용리액의 선정 및 양이온의 분리. 양이온교환수지를 이용하여 V(V), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) 등의 전이원소를 분리하기 위하여 음성착화물[17]을 만드는 염화이온 타르타르산 옥살산등을 용리액으로 사용하여 pH를 변화시키면서 분배비를 측정하였다. *Table* 1, 2와 *Fig.* 1 및 2의 결과를 보면 용리액중의 타르타르산나트륨 혹은 옥살산나트륨의 농도가 일정하고 염화나트륨의 농도가 증가함에 따라 양이온들의 *C* 값이 작고 용리곡선의 모양이 좋아졌다. 그러므로 염화나트륨을 용리액에 첨가하여 사용하게 되었다. 이러한 이유는 나트륨이온의 농도가 증가함에 따라 양이온교환수지에 흡착되였든 양이온들의 일부는 Cl 이온과 음성의 착이온을 형성하여 빨리 용출되고 일부는

Table 5. The analyzed results of the subsidiary cations in steel sample

Subsiaiary / Sample No.	elemnts(%)			
	Mn	Cr	V	Ni
I	*a* 0.52	3.75	1.90	
	b 0.51	3.79	1.87	
II	*a* 0.31	3.84	2.01	
	b 0.31	3.90	2.08	
III	*a* 0.47	0.10		
	b 0.47	0.10		
IV	*a* 0.38	0.08		0.85
	b 0.38	0.08		0.86

a; By KS method, *b*; By this methed

음성착이온을 형성하지 않으나 Cl의 용도증가로 인하여 이온쌍 형성이 용이하여 *C* 값이 작아지는 것으로 생각된다. 그리고 pH가 감소하면 *C* 값이 증가하여 이온들이 빨리 용출되는데(*Table* 1, 2) 이것은 타르타르산 또는 옥살산과 금속이온과의 착물형성이 pH가 낮으면 잘 되지 않아 수지에 대한 금속이온의 흡착이 커지기 때문이라고 생각된다.

예비용리의 결과인 *Table* 1, 2 및 *Fig.* 1, 2와 이 들의 용리곡선 모양에 비추어 보아 Fe(III), V(V), Ni(II), Co(II)에 대하여는 염화나트륨에 타르타르산을 혼합한 용액이 Mn(II)과 Cr(III)에 대하여는 염화나트륨에 옥살산을 혼합한 용액이 적당한 용리액이라고 생각되며 이들의 7가지 금속이온의 혼합용액 분리는 *Fig.* 3과 같은 용리액을 단계적으로 사용하여 용리한 결과 *Table* 3과 같이 정량적으로 분리시킬 수 있었다.

3.2. 철강중의 양이온 성분분리. 철을 먼저 분리해내기 위하여 Kraus[9]가 사용한 방법에 따라 4.0 *M* 염산을 용리액으로 사용하여 음이온 교환수지(Dowex 1×8)를 통하여 용리하였다. 이때 철(III)은 음성전하를 띈 착화물로 되어 수지에 흡착되고 다른 금속이온은 *Fig.* 4와 같이 용리되었다. Cu(II)와 함께 용출되는 철량은 1.2 mg 정도 되였다.

Fracton I의 혼합용액(*Fig.* 4)을 물중탕에서 증발건고하여 *Fig.* 5와 같은 방법으로 분리하였으며 만약 Co(II)가 포함되였을 경우는 수지를 20 cm×3.14 cm^2로 채우고 예비용리에서 검토한 용리 방법으로 이들의 이온을 분리할 수 있었다.

Fraction II의 혼합용액(*Fig.* 4)은 물중탕에서 증발건고하여 *Fig.* 6과 같은 방법으로 구리를 분리정량할 수 있었다. 분리 결과는 *Table* 4 및 5과 같으며 99 % 이상의 회수율을 얻었다. Inczedy[15]등은 Ni(II)와 Co(II) 를Amberite CG-120의 수지를 사용하여 0.1 M 옥살산과 옥살산나트륨의 혼합용리액(pH 2.6)으로 용리하여 분배비의 측정과 분리조작을 하였는데 저자들이 실험하여 본 결과 Ni(II)와 Co(II)는 분리가 잘 되지만 Mn(II)과 Cr(III)이 함께 섞여 용출되였기 때문에 옥살산염에 염화나트륨을 섞은 용리액을 사용하게 되였다. 그리고 Osipova[16]는 KU-2 양이온수지에서 Cr(III)을 용리할때 황산만을 사용하였는데 옥살산염에 염화나트륨을 섞은 용리액이 퍼지지 않으며 용리시간을 단축할 수 있는 이점이 있었다.

본 연구를 수행하는데 연구비 일부를 지급하여 주신 과학기술처에게 감사한다.

인 용 문 헌

1. 한국공업표준규격(KSD), 1806(1968); 1801(1970); 1875(1968); 1807(1968); 1817(1968); 1879(1969).
2. *JIS*,, 1201(1969); 1226(1969); 1221(1969); 1213(1969); 1222(1969); 1219(1969); 1217(1969).
3. *ASTM.*, Methods for Chemical Analgsis of Metals by American for Testing Materials, P. 831~866 (1971).
4. 上野景平著, "Chelate 滴定法' 南江堂 日本(1961).
5. G. Charlot, "Les Methods de la Chemie Analgtique (Analyse Quantitative Minerals)", Masson et Cie, Paris, 1961.
6. 日本分析化學會編, "分析化學便覽", P. 907~927. 丸善社, 1968 .
7. 平野四藏, "化學分析法 Handbook", P. 71~137, 産業圖書, 1962.
8. E. B. Sandell "Colorimetric determination of traces of metals," P. 592~618, Interscience Publishers lnco, New york.

9. K. A. Kraus and G. E. Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 1460(1953).
10. G. F. Pitstick, T. R. Sweet and G. P. Morie, *Anal. Chem*, **35**, 995(1963).
11. J. S. Fritz and M. L. Gillette, *Talanta*, **15**, 287 (1968).
12. Iega Brize, L. W. Marple and H. Diehl, *Talanta*, **15**, 1441(1968).
13. 朴基采, "이온교환수지와 금속원소의 분리," 고려대학교 60주년 기념논문집(자연과학편), P. 91(1965).
14. J. Beukemkamp, W. Rieman and S. Lindenbaum, *Anal. Chem.*, **26**, 505(1954).
15. Inczedy, Janos, Kalatsmanyi-Gabor, Piroska; Erdey Laszlo, *Acta Chem.*, 61(3), 261., (1969); *Chem. Absts*, **69** 108687 j (1971)
16. V. F, Osipova, *Uch. Zap. Mosk. Obl. Pedagog. Inst.*, 193(2), 213, 1968; *Zh. Khim. Abst. No.* 3G. 49, (1969); *Chem. Abst*, **69**, 119226 j (1971).
17. (*a*) K. A. Kraus and G. E., Moore, *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 5792(1950); *ibid.*, **74**, 843(1952).
(*b*) W. E. Bennett *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 246 (1959); L. C. Thomson, and J. A. Loras, *Inorg, Chem.*, **2**, 89 (1963).
(*c*) 타르타르산착물
F. C. Nachod, "Ion Exchange", P. 184, Academic Press Inc, New York, 1949.